UEBER DIE KONDENSATION VON PROPYLENBROMID MIT NATRACETESSIGESTER.

EMIL SCHELLER.

Ueber die

Kondensation von Propylenbromid

mit Natracetessigester.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Emil Scheller

aus **Nürnberg.**

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juni 1907.

München 1907.

Buchdruckerei von J. Fuller. Weinstr. 3.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Lipp, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, für das mir während meiner ganzen Studienzeit entgegengebrachte Wohlwollen wie für sein stetiges Interesse bei Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch möchte ich Herrn Privatdozent Dr. Rhode für seine wertvolle Unterstützung meines bleibenden Dankes versichern.

I.

Einleitung und theoretischer Teil.

Bei der Einwirkung von Dibromsubstitutionsprodukten der Grenzkohlenwasserstoffe auf Natriumacetessigester sind merkwürdige Verhältnisse zu beobachten, die namentlich von Perkin und seinen Schülern, sowie von Lipp näher untersucht wurden. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich bald, dass je nach den eingehaltenen Bedingungen und den angewandten Halogenalkylen Verbindungen von ganz verschiedenem Charakter gebildet werden. Primäre Produkte sind hierbei die unter Abspaltung von 1 Molekül Bromnatrium entstehenden gebromten Alkylacetessigester, die in einigen Fällen unter geeigneten Bedingungen haben isoliert werden können. Indem dann deren Natriumverbindungen je nach den Umständen Ringschlüsse verschiedener Art erleiden, entstehen die verschiedenen Typen angehörigen sekundären Verbindungen.

Die ältesten Untersuchungen über diese Reaktionen stammen von W. H. Perkin jun.[1]), der Trimethylenbromid mit Natracetessigester bis zur neutralen Reaktion erhitzte und dann nochmals die einem Molekül entsprechende Menge Natriumäthylat zur Einwirkung brachte. Er erhielt auf diese Weise eiu bromfreies Produkt, das er anfänglich für Acetotetramethylencarbonsäureester hielt und in folgender Weise entstanden dachte:

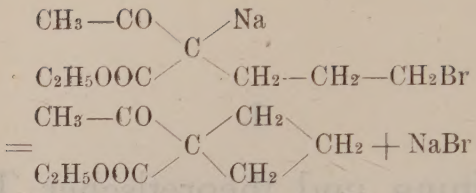
I. $\begin{matrix} CH_3—CO \\ \\ C_2H_5OOC \end{matrix}\!\!>\!CHNa + BrCH_2—CH_2—CH_2Br$

$= \begin{matrix} CH_3—CO \\ \\ C_2H_5OOC \end{matrix}\!\!>\!CH—CH_2—CH_2—CH_2Br + NaBr$ [2])

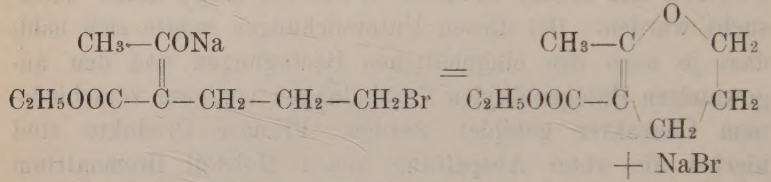
[1]) W. H. Perkin jun. Ber. 16 I 208 und II 1787.

[2]) In Substanz zuerst von A. Lipp dargestellt. Vergl. Ber. 18, 3277.

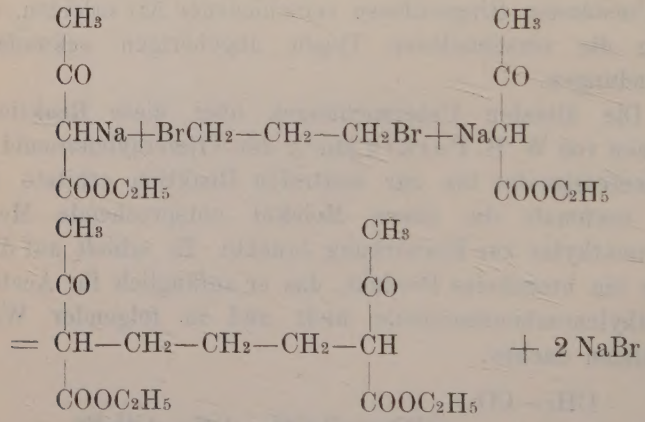
II.



Da jedoch weder diese Verbindung selbst noch das daraus durch Verseifung und trockne Destillation erhaltene »Acetotetramethylen« die Reaktionen auf die Ketongruppe gab, wurde er später auf die wahrscheinlichere Formel eines »Methyldehydrohexoncarbonsäureesters«[1]) geführt, dessen Bildung folgendermassen zu denken ist:



In kleiner Menge entsteht daneben durch Einwirkung von 2 Molekülen Natracetessigester auf 1 Molekül Trimethylenbromid der ω·ώ-diacetylpimelinsäureester[2]).



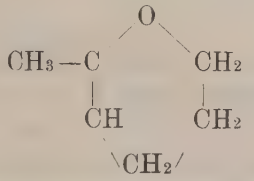
Durch Kochen mit Wasser wird der Methyldehydrohexoncarbonsäuseester nach Perkin[3]) unter Verseifung, Ab-

[1]) Perkin jun. Ber. 19. 2557.

[2]) A. Lipp. Ann. 289, 182.

[3]) Perkin jun. Ber. 19, 2557, Perkin u. Colman. Centralblatt 1889, II 23.

spaltung von Kohlensäure und Aufspaltung des Ringes in Acetobutylalkohol umgewandelt. Dieser interessante Ketonalkohol war zuerst von Lipp[1]) durch Kochen des Brompropylacetessigesters mit verdünnter Salzsäure erhalten worden. Er erhielt ihn als leichtbewegliches Oel von angenehmen Geruch, welches alle Reaktionen auf die Keton- und Alkoholgruppe gab und bei der Oxydation γ-Acetobuttersäure lieferte. Dieser Alkohol war der erste rein hergestellte Repräsentant primärer Ketonalkohole. Sein der Formel



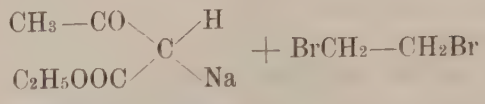
entsprechendes Anhydrid war bereits früher von Perkin[2]) erhalten und als Acetotetramethylen betrachtet worden. Später bezeichnete er es als Methyldehydrohexon und erhielt es aus der Methyldehydrohexoncarbonsäure durch trockene Destillation.[3])

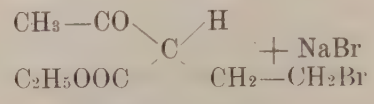
Anders als die Einwirkung des Trimethylenbromids verläuft die ebenfalls von Perkin[4]) zuerst untersuchte Einwirkung des Aethylenbromids auf Natracetessigester. Analog der obigen Reaktion entsteht hier nach Lipp[5]) primär der homologe Bromäthylacetessigester. Unter geeigneten Bedingungen, z. B. bei nachträglichem Kochen mit einem zweiten Molekül Natriumäthylat, treten nun aber zwei verschiedene Substanzen auf, in deren beiden Molekül man eine ringförmige Bindung, aber von verschiedenem Charakter annehmen muss.

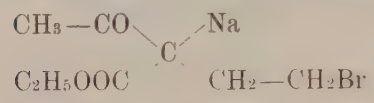
Das in der Hauptsache entstehende Produkt ist nach den neueren Untersuchungen von Perkin[6]) und von Wagner und Idzkowska[7]) als eine echte Trimethylenverbindung

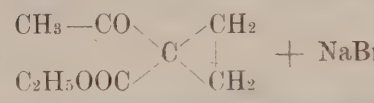
[1]) A. Lipp. Ber. 18 3277, siehe auch Ann. 289, 181.
[2]) Perkin jun. Ber. 16 2 1787 ferner Lipp Ann. 289 186.
[3]) Perkin jun. Ber. 19 2557, ferner Perkin und Colman, Centralblatt 1889 II 23.
[4]) Perkin jun. Ber. 16 2136; Ber. 17, 1443.
[5]) Lipp Ber. 22, 1197.
[6]) Perkin und Freer Ber. 19, 2561. Perkin und Marshall, Centralblatt 1890 II 740. Perkin jun. Ber. 35, 2111.
[7]) Wagner und Idzkowska. Centralblatt 1898 II 474; siehe auch C. Harries Ber. 36, 1795.

aufzufassen und die Reaktion demgemäss folgendermassen zu formulieren:

I. 



II. 



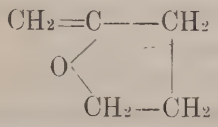
In dem in geringerer Menge entstehenden zweiten Produkt muss man nach Perkin eine Sauerstoffbrücke annehmen und die Verbindung als Methyldehydropentoncarbonsäureester auffassen.

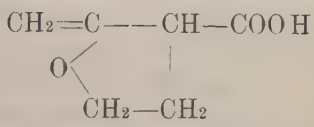
Freer und Perkin[1]) erhielten nämlich aus den den obigen Estern entsprechenden freien Säuren durch trockne Destillation unter Kohlensäureentwicklung zwei Oele, das Acetotrimethylen, welches sich mit Wasser in langer Berührung nicht verändert, während das zweite, das Methyldehydropenton, genau wie das aus der Methyldehydrohexoncarbonsäure durch Erhitzen entstehende Methyldehydrohexon zu Acetobutylalkohol, von Wasser allmählich zum Acetopropylalkohol gelöst wird und demnach als Anhydrid dieses Alkohols zu betrachten ist.

Eine andre Auffassung über diese Verhältnisse veröffentlicht Lipp[2]), der aus dem Bromid des Acetopropylalkohols mit festem Kali eine Verbindung erhielt, welche, wie schon Lipp selbst vermutete, nach den sorgfältigen Untersuchungen von Wagner und Idzkowska[3]) und von Scheda[4]) sicher identisch ist mit dem Acetotrimethylen

[1]) Freer u. Perkin. Centralblatt 1887 II 983, ferner Marshall und Perkin. Centralblatt 1890 II 740.
[2]) A. Lipp Ber. 22 1207.
[3]) E. Wagner und Idzkowska. Centralblatt 1898 II 474.
[4]) K. Scheda. Ber. 36 1379.

Perkins, deren Entstehung aber ein ungewöhnlicher Vorgang ist, wenn in der Substanz eine Trimethylenverbindung vorliegt. Lipp fasst deshalb diese Verbindung als Trihydromethylenfurfuran und demgemäss auch die Acetotrimethylencarbonsäure Perkins als Trihydromethylenfurfurancarbonsäure auf





und wird in dieser Ansicht noch bestärkt durch die leichte Aufspaltbarkeit des in diesen Verbindungen vorhandenen Ringes.[1])

Dagegen sprechen für die Annahme Perkins folgende Gründe:

1. Das Acetotrimethylen sowohl als seine Carbonsäure reagieren leicht mit Hydroxylamin bezw. Phenylhydrazin.[2])

2. Die Verbindung gibt nicht die Baeyersche Reaktion auf doppelte Bindungen[3]) mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, während notwendig Entfärbung des Kaliumpermanganats eintreten müsste, wenn die Verbindung nach der Auffassung Lipps konstituirt wäre.

3. Auch die Bestimmung der magnetischen Rotation, welche für ungesättigte Verbindungen grösser ist als für gesättigte, hat nach Perkin sen. den Beweis geliefert, dass man es im vorliegenden Falle mit echten Trimethylenderivaten zu thun hat.

4. Endlich entsteht aus dem Acetotrimethylen durch kräftige Oxydation mittelst kochenden Kaliumpermanganats Trimethylencarbonsäure[4]), deren Entstehung unerklärlich sein würde, wenn die Verbindung ein Furanderivat wäre.

Nach den interessanten Verhältnissen, welche die Kondensation von Aethylenbromid und Trimethylenbromid mit Natracetessigester darbot, war es von Interesse zu er-

[1]) Freer u. Perkin. Ber. 19, 2561; Marshall und Perkin. Centralblatt 1890 II 740.

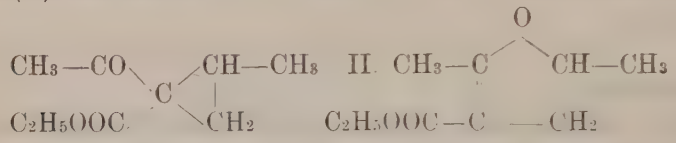
[2]) Wie bei [1]).

[3]) Marshall und Perkin. Centralblatt 1890 II 740.

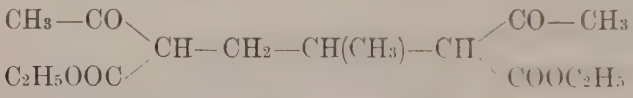
[4]) Wagner und Idzkowska. Centralblatt 1893 II 474.

fahren, wie die Reaktion bei Anwendung anderer Dibromide verläuft, ob im Sinne der Einwirkung von Aethylenbromid oder der von Trimethylenbromid.

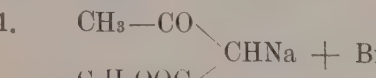
Perkin und Stenhouse[1]) studierten daher unter andern auch die Einwirkung von Propylenbromid auf Natracetessigester und gaben an, dass die entstandenen Produkte in diesem Falle eine entsprechende Zusammensetzung besitzen wie die mit Aethylenbromid entstehenden. Einerseits soll durch Kondensation von 1 Molekül Propylenbromid mit 1 Molekül Natracetessigester Acethylmethyltrimethylencarbonsäureester (I) und daneben etwas Dimethyldehydropentoncarbonsäureester (II) entstehen,



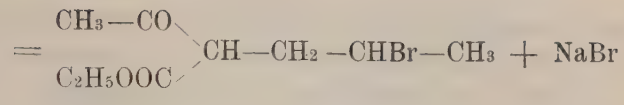
andererseits durch Einwirkung von 1 Molekül Propylenbromid auf 2 Moleküle Natracetessigester ω-ώ-Diacetylmethyladipinsäureester gebildet werden.



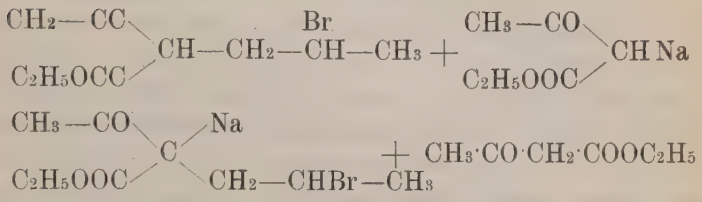
Die obigen Forscher wandten bei ihren Versuchen auf 2 Moleküle Mononatriumacetessigester 1 Molekül Propylenbromid an, was also der hauptsächlich stattfindenden, zum eben genannten Ester führenden Reaktion entspricht. Die Thatsache nun, dass ein Teil des Propylenbromids unverändert blieb, beweist in Verbindung mit dem ferneren Umstande, dass Acetessigester in beträchtlicher Menge zurückgsbildet wurde, dass die in geringerem Masse verlaufende, das Gemenge der oben erwähnten, isomeren Ester liefernde Reaktion, soweit sie das Trimethylenderivat betrifft, folgendermassen formuliert werden muss:

1. 

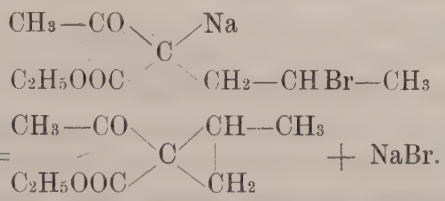
[1]) Perkin u. Stemhouse. Journal of Chem. Soc. 1892 I 67. siehe auch vorläufige Mitteilung: Perkin Ber. 17 I 1443.



2.



3.



Es wird also aus dem Natracetessigester Natrium herausgenommen und Acetessigester zurückgebildet. In ähnlicher Weise muss man sich auch die Entstehung des Dimethyldehydropentoncarbonsäureesters denken.

Die Resultate von Perkin und Stenhouse wurden bei vorliegender Arbeit insoweit bestätigt gefunden, als unter den von ihnen angegebenen Bedingungen, allerdings bei Anwendung von 1 Molekül Propylenbromid auf 1 Molekül Natracetessigester und wenn auch die Arbeitsweise im Einzelnen etwas verschieden war, ein bromfreies Produkt erhalten wurde, das jedoch nicht zum grössten Teil aus dem Trimethylenderivat, wie obige Forscher angeben, sondern zu etwa gleichen Teilen aus diesem und dem Dimethyldehydropentoncarbonsäureester bestand. Trotz der Anwesenheit genügender Mengen von Propylenbromid blieb also die Reaktion nicht bei der Bildung von β-Brompropyl- oder auch ω-Bromisopropylacetessigester stehen, sondern sie verlief vielmehr im Sinne der obigen Gleichung auch hier weiter.

Perkin und Stenhouse stellten nun auch aus dem Acetylmethyltrimethylencarbonsäureester mittelst alkoholischen Kalis die freie Säure und aus dieser durch langes Erhitzen mit Wasser einen Ketonalkohol von ähnlichen Eigenschaften wie die des Acetobutyl- und Acetopropylalkohols her, dem

sie aus Analogiegründen die Formel eines primären Acetoisobutylalkohols von folgender Konstitution zuerteilten:

$$CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH(CH_3)—CH_2OH$$

Diesen Alkohol zu studieren war der eigentliche Zweck dieser Arbeit. Bei der Untersuchung zeigte es sich bald, dass man es nicht mit einem primären, sondern vielmehr mit einem sekundären Alkohol zu thun hat, welcher als n-Hexan-2,5-ketol bezeichnet werden möge Er gibt nämlich bei der Oxydation keine Säure, sondern Acetonylaceton, wodurch seine Struktur bewiesen ist. Seine Eigenschaften sind im allgemeinen denen seiner verwandten Alkohole ähnlich; er bietet aber ausserdem als γ-Ketonalkohol sehr interessante Verhältnisse dar. Er ist nämlich nicht imstande, die Oximgruppe und den Benzoesäure- bezw. Essigsäurerest gleichzeitig aufzunehmen, wie nach seiner Konstitution als Ketonalkohol erwartet werden sollte und wie seine Homologen bezw. Isomeren es thun; vielmehr ist die äusserst interessante Thatsache zu beobachten, dass die Oximgruppe durch den Benzoesäurerest verdrängt wird, andererseits aber selbst wieder den Essigsäurerest eliminieren kanu. Diesen Thatsachen entsprechend, muss man annehmen, dass der Alkohol unter Umständen fähig ist, sich unter Bildung einer Brückensauerstoffbindung in ein hydriertes Furanderivat von folgender Konstitution umzulagern:

$$CH_3—CO—CH_2—CH_2—CHOH—CH_3 = \begin{array}{c} CH_3—CH——CH_2 \\ O \quad\quad\quad | \\ CH_3—C(OH)—CH_2 \end{array}$$

Der Einfachheit halber wurde im folgenden die erstere Formel angewendet.

Zum Schlusse möge noch erwähnt werden, dass in neuerer Zeit von A. Ssolonina[1]) die Einwirkung anderer Dibromide, wie namentlich von $\alpha\gamma$-Dibrombutan, Dimethyltrimethylenbromid etc., auf Natracetessigester studiert wurde. Doch sind diese Untersuchungen noch nicht abgeschlossen, sodass ein klares Bild vom Verlauf dieser Reaktionen nicht gegeben werden kann.

[1]) A. Ssolonina. Centralblatt 1905/I 144.

II.

Experimenteller Teil.

Acetylmethyltrimethylencarbonsäureester und Dimethyldehydropentoncarbonsäureester.

Zur Darstellung dieser Ester trug ich 60 g von Krusten befreites Natrium allmählich in 1,5 Liter gekühlten absoluten Alkohol ein und gab die erkaltete Lösung des Alkoholats (1 Mol.) nach und nach unter Kühlung zu 360 g Acetessigester. Zum Schlusse fügte ich noch 528 g Propylenbromid hinzu und füllte die Mischung sofort in eine Reihe von Druckflaschen, sodass diese zu etwa zweidrittel gefüllt waren. Sie wurden dann 6 Stunden im siedenden Wasser erhitzt. Es ist unbedingt erforderlich, die Mischung nach dem Vorgange von Perkin und Stenhouse unter Druck zu erhitzen, da die Reaktion zwischen Natracetessigester und Propylenbromid nur sehr schwierig erfolgt. Bei einem Versuch wurde das Gemisch 30 Stunden unter gewöhnlichem Druck am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, ohne dass neutrale Reaktion eingetreten wäre. Die Abscheidung des Bromnatriums erfolgte bei diesem Versuch nur sehr langsam. Die Reaktion verläuft also viel schwieriger als die zwischen Natracetessigester und Aethylen- bezw. Trimethylenbromid, welche unter diesen Bedingungen in wenigen Stunden beendet ist.

Nach dem vollständigen Erkalten im Wasserbad wurden die Druckflaschen geöffnet. Es herrschte in ihnen ein kaum merklicher Ueberdruck. Die Reaktionsflüssigkeit reagierte fast neutral und hatte viel Bromnatrium abgeschieden. Auch zeigte sie starken Geruch nach Essigester. Die stark gelb gefärbte Flüssigkeit wurde nun möglichst vollständig vom

Bromnatrium abgegossen und auf dem Wasserbade solange erhitzt, bis nichts mehr überging.

Das hauptsächlich aus Aethylalkokol bestehende Destillat enthielt neben Essigester beträchtliche Mengen wasserunlöslicher Verbindungen, welche durch Eingiessen in etwa das doppelte Volumen Wasser abgeschieden wurden. Das sich am Boden des Gefässes sammelnde schwere farblose Oel wurde der Destillation unterworfen, wobei es bereits bei 45° zu sieden begann. Besonders zwischen 48° und 55° und zwischen 60° und 65° gingen leicht bewegliche, schwere, stark, aber etwas verschieden riechende, bromhaltige Oele über, welche Brom momentan addierten und Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sofort entfärbten. Bei der Reaktion entstehen also Brompropylene und zwar wahrscheinlich α- und β-Brompropylen gleichzeitig. Bemerkenswert ist, dass Perkin und Stenhouse die Entstehung solcher Substanzen wohl vermuteten, sie aber in dem nach dem Abdestillieren des Alkoholes zurückbleibenden Oel suchten, worin sie sie nicht zu finden vermochten. Das mit dem Alkohol übergehende schwere Oel betrachteten sie dagegen als Propylenbromid. Bei der weiteren Destillation ging von 70 – 85° eine kleine Menge Essigester über; von 100° an destillierte Propylenbromid, welches durch wiederholte Destillation gereinigt wurde. Seine Menge ist jedoch nur gering.

Das in den Druckflaschen zurückgebliebene Bromnatrium, welches noch ziemlich viel Oel eingeschlossen hielt, wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit dem suspendierten Oel zu dem beim Abdestillieren des Alkohols erhaltenen Rückstand gesetzt. Es resultierte so einerseits ein schweres, rotbraunes Oel, andererseits eine darüber stehende rotbraune wässrige Lösung. Beide wurden getrennt und das Oel zweimal mit kalilaugehaltigem Wasser, sodann mit etwas reinem Wasser durchgeschüttelt. Die Menge des erhaltenen gelben, schweren Oels betrug bei Anwendung der angegebenen Mengen 350—400 g.

Ueber die Behandlung der abgehobenen, wässrigen Lösung, sowie des intensiv rot gefärbten alkalischen Auszugs siehe Anhang.

Ein Teil des rohen Oels wurde nach dem Trocknen mit Pottasche der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen.

Unter 17 mm Quecksilberdruck ging ein Teil zwischen 45—50° ziemlich konstant über (A); dann stieg das Thermometer rasch bis 90° (B). Zwischen 95—105° destillierte unter langsamem Steigen der Temperatur eine kleine Menge einer leicht beweglichen, gewürzähnlich riechenden Flüssigkeit (C), worauf die Temperatur rasch auf 160° (D) stieg. Nun ging bis 180° wieder eine kleine Menge einer gelblich gefärbten, gewürzähnlich riechenden, ziemlich leicht beweglichen Flüssigkeit über (E). Dann sank das Thermometer rasch und als Rückstand hinterblieb ein dickflüssiges Oel, das wenigstens teilweise wohl schon aus Zersetzungsprodukten bestand.

Nun wurde A unter 12 mm Druck nochmals destilliert. Der grösste Teil ging zwischen 35—37°, namentlich bei 36° über und erwies sich als reines Propylenbromid, von dem 10 g aus 34 g des rohen Oeles zurückgewonnen wurden. Die Temperatur stieg alsdann sehr rasch auf 85°, wobei eine geringe Menge Flüssigkeit vom Geruch der Fraktion C zurückblieb. Nach dem Zufügen von B wurde wieder bis 85° erhitzt und so noch eine geringe Menge Propylenbromid gewonnen. Den Rückstand destillierte ich zusammen mit D und das hiebei zwischen 85—90° Uebergegangene mit C. So erhielt ich schliesslich ein Destillat, das der Hauptsache nach zwischen 84—88°, zum grössten Teil zwischen 86—87° siedete. Alle höher siedenden Anteile wurden mit E vereinigt.

Statt unter vermindertem Druck kann dasselbe in der Fraktion C enthaltene Produkt auch durch Destillation unter gewöhnlichem Druck aus dem Rohprodukt der Einwirkung von Natracetessigester auf Propylenbromid, wie schon Perkin und Stenhouse angeben, herausfraktioniert werden. Von 100—165° geht dann hauptsächlich Propylenbromid über. Zwischen 170—235°, destilliert das unreine Produkt, das durch oftmalige fraktionierte Destillation im reinen Zustand erhalten wird. Sein Siedepunkt liegt dann, übereinstimmend mit den Angaben obiger Forscher, bei 205—215°.

Die Ausbeute beträgt auf 1 kg Acetessigester etwa 60 g.

Das so erhaltene wasserhelle, leichtbewegliche, angenehm gewürzähnlich riechende Oel besitzt die Zusammensetzung $C_9H_{14}O_3$. wie die Analyse beweist:

1. 0,1400 g gaben 0,3270 g CO_2 und 0,1086 g H_2O
2. 0,1975 g » 0,4598 g » » 0,1440 g »

Berechnet für $C_9H_{14}O_3$		Gefunden I		Gefunden II	
C:	63,53 %	63,70 %		63,47 %	
H:	8,24 »	8,62 »		8,10 »	

In Wasser ist das Oel unlöslich, leicht löst es sich dagegen in Alkohol und Aether.

Es stellt ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen dar, nämlich des Acetylmethyltrimethylencarbonsäureesters und des Dimethyldehydropentoncarbonsäureesters. Dies beweisen die folgenden Eigenschaften.

Eine alkalische Kaliumpermanganatlösung wird durch die Flüssigkeit sofort entfärbt, die auch Brom, in Chloroform gelöst, sehr begierig und reichlich absorbiert, was auf die Gegenwart einer Substanz mit doppelter Bindung hinweist.

Andererseits ist es aber möglich, das Gemisch teilweise in ein Oxim überzuführen, dessen Darstellung auf folgende Weise gelang.

3 g der reinen Substanz löste ich in Alkohol, gab 3 g salzsaures Hydroxylamin in alkoholischer Lösung und 1 g wasserfreies Natriumkarbonat in konzentrierter wässriger Lösung zu und und erwärmte 1 Stunde auf dem Wasserbad. Das Reaktionsprodukt goss ich in etwa 100 ccm Wasser und nahm das abgeschiedene Oel, das den kein Oxim bildenden Dimethyldehydropentoncarbonsäureester darstellt, in Aether auf. Durch Verdampfen des Aethers erhielt ich 1,5 g dieses Esters vom Geruch des angewandten Oeles. Die rot gefärbte wässrige Lösung, die durch Tierkohle nicht zu entfärben war, lieferte beim Eindampfen neben Würfeln von Chlornatrium etwas rotes, dickliches Oel. Dies wurde in Aether aufgenommen und die Lösung mit Chlorcalium getrocknet. Beim Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb eine zähe, braune

Masse, deren Menge zu einer Reinigung zu gering war. Sie wurde deshalb ohne weiteres analysiert.

0,0614 g lieferten 5,3 ccm feuchten Stickstoff bei 706 mm und 16,5°.

Berechnet für $C_9H_{15}NO_3$		Gefunden
N:	7,57%	9,39%

Zieht man die geringe Menge der zur Analyse benützten Substanz sowohl wie ihre offenbare Unreinheit in Betracht, so darf man wohl trotz des nicht beweiskräftigen Resultats annehmen, dass thatsächlich das Oxim des Acetylmethyltrimethylencarbonsäureesters vorliegt. Diese Annahme erscheint umso berechtigter, als die Eigenschaften der Substanz, ihre Konsistenz sowie ihre Löslichkeitsverhältnisse eine auffallende Aehnlichkeit mit dem später zu beschreibenden Oxim des aus dem Ester erhaltenen n-Hexan-2,5-ketols besitzen.

Das Oxim ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwer löslich, nahezu unlöslich in Petroläther, Ligroin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Die Angabe von Perkin und Stenhouse, dass bei der Kondensation von Natracetessigester mit Propylenbromid hauptsächlich ein Trimethylenderivat entsteht, die Reaktion also analog der mit Aethylenbromid verläuft, muss demnach dahin abgeändert werden, dass die Bildung des Trimethylenderivats und des Furanderivats zu etwa gleichen Mengen erfolgt. Das Propylenbromid steht also in seinem Verhalten gegen Natracetessigester, was aus seiner Konstitution erklärt werden kann, in der Mitte zwischen Aethylen- und Trimethylenbromid.

Die Fraktion E von der Destillation des rohen Kondensationsprnduktes. die unter 12 mm Druck zum grössten Teil zwischen 145—150°, namentlich bei 147° übergeht, ist wohl die von Perkin und Stenhouse als ω-ώ-Diacetyladipinsäureester beschriebene Substanz. Das erhaltene Destillat war ein gelblich gefärbtes Oel, in welchem Wassertröpfchen suspendiert waren, die beim Stehen wieder verschwanden.

n-Hexan-2,5-ketol

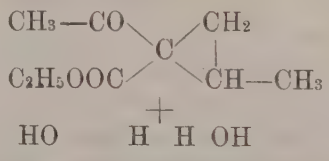
Acetoäthylmethylcarbinol CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH-OH-CH_3.

Dieser Alkohol kann, wie ich schon erwähnte, aus dem Rohprodukt der Einwirkung von Propylenbromid auf Natracetessigester hergestellt werden, ohne dass es nötig wäre, die beiden in der Fraktion C der Vakuumdestillation vorliegenden Ester, aus denen der Ketonalkohol entsteht, vorher zu isolieren.

Zu diesem Zweck wird das resultierende rohe Oel (350—400 g) mit einer aus 200 g Wasser und 60 g Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,1 bereiteten verdünnten Säure solange am Rückflusskühler erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung im wesentlichen beendet ist, wozu bei den obigen Mengen etwa 14 Stunden erforderlich sind.

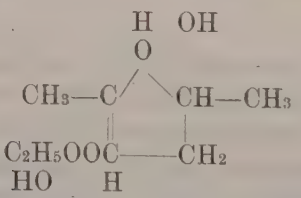
Unter diesen Umständen werden nur die in der obigen Fraktion C enthaltenen Ester, der Acetylmethyltrimethylencarbonsäureester und der Dimethyldehydropentoncarbonsäureester, unter Verseifung, Abspaltung von Kohlendioxyd und Aufspaltung der Ringe in n-Hexan-2,5-ketol umgewandelt; während die in der Fraktion E vorliegende Substanz, die, wie schon ausgesprochen, wahrscheinlich ω-ώ-Diacetylmethyladipinsäureester ist, unverändert bleibt. Die Zersetzung genannter Ester erfolgt in nachstehender Weise:

I.



$$= CH_3—CO—CH_2—CH_2—CHOH—CH_3 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

II.



$$= CH_3—C(OH)=CH—CH_2—CH(OH)—CH_3 =$$

$$= CH_3—CO—CH_2—CH_2—CHOH—CH_3 + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Von 350 g angewandtem rohen Oel werden durchschnittlich 120—130 g gespalten. Das zurückbleibende gelbe Oel besteht zum grössten Teil aus Propylenbromid, von dem man durch fraktionierte Destillation etwa 150 g zurückerhält. ω-ώ-Diacetylmethyladipinsäureester gewinnt man etwa 60 g.

An dieser Stelle möge erwähnt werden, dass bei einem Versuche, bei dem das reine Gemenge obiger Ester mit verdünnter Salzsäure gespalten wurde, die Ausbeute an sekundären Acetobutylalkohol eine viel geringere war. Ich erhielt beim nachherigen Destillieren eine beträchtliche Menge Vorlauf, der den Geruch des später zu beschreibenden Anhydrids des Ketonalkohols besass. Da dieses Anhydrid sehr unbeständig ist und ausser in Alkohol leicht auch in andere Verbindungen übergeht, wäre die schlechte Ausbeute erklärlich.

Die weitere Verarbeitung des mit Salzsäure gekochten Oeles erfolgte nun in folgender Weise. Nach der vollständigen Klärung der über dem schweren, unveränderten Oele stehenden Flüssigkeit, welche das entstandene n-Hexan-2,5-ketol zusammen mit dem Aethylalkohol enthält, wurden die beiden Schichten getrennt, das Oel, welches noch etwas von den Alkoholen gelöst enthält, mit Wasser durchgeschüttelt und die beiden Alkohole aus den wässrigen Lösungen mit reiner Pottasche als braunrot gefärbte Flüssigkeit abgeschieden, die mit Pottasche getrocknet wurde. Ueber Schwefelsäure kann dieselbe nicht entwässert werden, da mit dem Aethylalkohol auch der Acetobutylalkohol flüchtig ist.

Die Trennung dieser beiden Alkohole kann nun so geschehen, dass man den Aethylalkohol durch Erhitzen bis 120° entfernt und den Rückstand im Vakuum destilliert, oder so, dass man direkt unter vermindertem Druck fraktioniert. Das letztere Verfahren hat den Uebelstand, dass ziemlich viel des Ketonalkohols verloren geht.

Bei 10 mm Druck geht der Aethylalkohol bei 20—25° fast ganz über. Zwischen 80—85°, namentlich bei 81°, destilliert das Acetoäthylmethlcarbinol fast konstant. Im Kolben bleibt ein dickes, braunes Oel.

Die Fraktion 80—85° wurde nochmals destilliert und der Teil, welcher unter 10 mm Druck bei 80—81° überging, zur Analyse benützt. Diese ergab folgenbe Zahlen.

1. 0,1791 g lieferten 0,4079 g CO_2 und 0,1762 g H_2O
2. 0,1629 g » 0,3698 g » » 0,1553 g »

	Berechnet für $C_6H_{12}O_2$	Gefunden I	II
C:	62,07%	62,11%	61,91%
H:	10,35 »	10,93 »	10,59 »

Die Menge von reinem Ketonalkohol, die ich aus 350 g Rohöl erhielt, betrug nur etwa 20 g. Auf Acetessigester berechnet, entspricht dies einer Ausbeute von 6%.

Das Hexan-2,5-ketol stellt eine farblose, ziemlich leichtbewegliche Flüssigkeit dar, deren angenehmer, eigenartiger Geruch an den des Acetobutyl- und Acetopropylalkohols erinnert. Es ist in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar, dagegen unlöslich in einer konzentrierten Pottaschelösung.

Der Alkohol siedet unter 10 mm Druck bei 80—81°. Er kann jedoch auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliert werden. Sein Siedepunkt liegt in diesem Falle bei 200—205° unter 720 mm Quecksilber. Wie zu erwarten war, siedet er also niedriger als der normale primäre Acetobutylalkohol, dessen Siedepunkt nach Colman und Perkin[1]) bei 225—227° liegt. Das Destillat löst sich klar in Wasser auf. Erst nach dem Abdestillieren des grössten Teils tritt infolge Ueberhitzung unter Entwicklung weisser Dämpfe Zersetzung ein und das Destillat ist dann nicht mehr in Wasser ganz löslich. Das Hexan-2,5-ketol zeigt sich also gegen Erhitzen weitaus beständiger als der Acetopropyl- oder gar der Acetobutylalkohol[2]), welche beide, namentlich letzterer, beim langsamen Destillieren in ihr Anhydrid und Wasser zerfallen.

Versetzt man die Lösung einiger Tropfen des Alkohols in absolutem Aethylalkohol mit Natriumäthylat in ebensolcher Lösung, so tritt starke Gelbfärbung ein, die sich beim Er-

[1]) Colman und Perkin. Centralblatt 1889 II 23.
[2]) A. Lipp. Ber. 22 1199 und Ann. 289 186.

wärmen noch verstärkt. Bei Zusatz des mehrfachen Volums Aether fällt ein gelber, sandiger Niederschlag aus, in welchem man jedenfalls die Natriumverbindung der Enolform des Alkohols zu erblicken hat.

Fehling'sche Lösung wird durch das Acetoäthylmethylcarbinol in der Wärme reduziert. Auch beim Erwärmen des Alkohols mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung tritt Reduktion der letzteren ein.

Anhydrid des n-Hexan-2,5-ketols.

Wie schon oben mitgeteilt wurde, ist der Ketonalkohol beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck im Gegensatz zum Acetopropyl- und Acetobutylalkohol beständig. Leicht gelangt man aber zum Anhydrid des vorliegenden Alkohols, wenn man ihn unter Druck erhitzt.

2 g Alkohol wurden in eine kleine Druckröhre eingeschmolzen und diese 1 Stunde im Oelbade etwas über den Siedepunkt des Ketonalkohols, auf 230° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich, dass Wasser in beträchtlicher Menge abgeschieden war. Die braungrün fluorescierende Reaktionsmasse wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit wenig Wasser durchgeschüttelt, um etwa unveränderten Alkohol wegzunehmen, und nach dem Trocknen mit Pottasche das Lösungsmittel in einem 40° warmen Wasserbad vorsichtig abgedampft.

Als Rückstand erhielt ich eine ziemliche Menge einer gelblich gefärbten, sehr leicht beweglichen, campherähnlich riechenden Flüssigkeit. Als ich diese zu destillieren versuchte, ging von 70° an eine kleine Menge einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit über, welche leichter wie Wasser war und in ihrem campherähnlichen Geruch an die Anhydride des Acetobutyl- und Acetopropylalkohols erinnerte. Die Hauptmasse zersetzte sich jedoch und blieb im Destillationskölbchen als dunkelbraunes, zähes, nichtdestillierbares Oel zurück. Dieses Verhalten erinnert ausserordentlich an das des Anhydrids[1]) vom Acetopropylalkohol, dessen Siedepunkt bei 72—75° liegt.

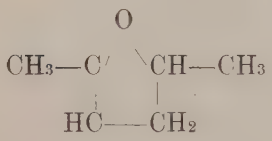
[1]) A. Lipp. Ber. 22 1199.

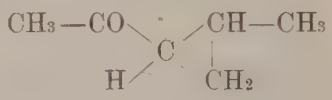
Merkwürdig ist das Verhalten dieser Verbindung zu Wasser. Während sich das Anhydrid des Acetopropylalkohols schon nach 10 Minuten, das des Acetobutylalkohols nach mehrtägiger Berührung damit unter Rückbildung des Alkohols löst, verändert sich das vorliegende Anhydrid selbst nach monatelangem Stehen mit Wasser nicht. Es scheint sich demnach ebenso schwer wieder mit Wasser zum Alkohol zu verbinden, als es aus diesem entsteht.

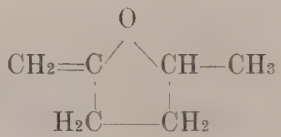
Eine Analyse konnte der geringen Menge wegen nicht ausgeführt werden.

Die Dämpfe des Anhydrids färben einen mit Salzsäure benetzten Fichtenspahn beim längeren Erwärmen rotviolett. Dieses Verhalten gleicht dem des Anhydrids von Acetopropylalkohol.[1])

Welche von den drei möglichen Formeln

I. 

II. 

III. 

dem Anhydrid zukommt, kann ohne weiteres nicht entschieden werden.

Formel I würde der Aehnlichkeit mit den Anhydriden des Acetopropyl- und Acetobutylalkohols Rechnung tragen.

Formel II und III dagegen erklären die Reaktionsunfähigkeit mit Wasser auf einfache Art.

Ich nehme in Anbetracht des Verhaltens beim Destillieren und der Reaktion mit einem in Salzsäure getauchten Fichtenspahn an, dass das Anhydrid eine derjenigen des Acetopropylalkohols analoge Konstitution besitzt, dass also dem Anhydride des n-Hexan-2,5-ketols die Formel I zuzuerteilen, dasselbe also als Dihydrofurfuranderivat aufzufassen ist.

[1]) A. Lipp Ber. 22 1200.

Verbindung des n-Hexan-2,5-ketols mit Natriumbisulfit.

Die Anwesenheit einer Ketongruppe im vorliegenden Alkohol wird durch die Fähigkeit desselben zur Bildung einer Bisulfitverbinduug bewiesen, deren Darstellung auf folgende Weise gelang:

Der Alkohol wurde mit einer etwas kleineren als der theoretisch notwendigen Menge einer konzentrierten frischen Natriumbisulfitlösung vermischt, wobei sofort starke Erwärmung eintrat zum Zeichen, dass die Reaktion bereits vor sich gegangen war. Ein Ueberschuss von Alkohol wurde angewandt, um die Beimengung von Natriumbisulfit zur entstandenen Verbindung möglichst zu verhindern. Beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit krystallisierte nichts aus; ebensowenig auch nach dem Zusatz des mehrfachen Volumens Alkohol. Jedoch schieden sich beim Verdunsten des Lösungsmittels schöne, glasglänzende, dünne Säulen ab. Da diese sulfathaltig waren, wurden sie in absolutem Aethylalkohol gelöst, die Lösung filtriert und verdunsten lassen. Nach der Wiederholung dieser Operation löste ich den Rückstand, da aus Alkohol keine schöne Krystallisation zu erhalten war, wieder in Wasser, worauf ich beim Verdunsten dieser Lösung die Verbindung in prachtvollen, farblosen, stark lichtbrechenden, dünnen Säulen erhielt, die durch Abpressen auf Filtrierpapier von der anhängenden Mutterlauge befreit wurden. Aus letzterer konnte beim Verdunsten noch eine zweite, weniger schöne Krystallisation erhalten werden.

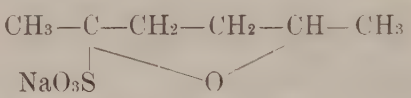
Die Verbindung ist krystallwasserhaltig. Der Gehalt an Krystallwasser konnte jedoch nur annähernd bestimmt werden, da sich das Produkt als sehr hygroskopisch erwies. Bei einer Bestimmung nahm die Substanz beim Liegen an der Luft zuerst an Gewicht noch etwas ab, dann aber, nach Erreichung eines Ruhepunktes, der in Rechnung gezogen wurde, rasch wieder zu, bis sie schliesslich ganz zerfloss. Bei einer zweiten Bestimmung dagegen nahm das Gewicht von Anfang an zu. Der Grund zu dem merkwürdigen Verhalten der Verbindung beim ersten Versuch ist wahrscheinlich in dem wechselnden Feuchtigkeitsgehalt der Luft während der Untersuchung zu vermuten.

Im Exsikkator über Schwefelsäure ohne Anwendung des Vakuums hatten die Krystalle schon nach 3 Stunden ihren gesamten Wassergehalt verloren; denn beim nachherigen mehrtägigen Stehen im Vakuum trat keine weitere Gewichtsverminderung mehr ein.

Es ergaben sich folgende Zahlen.

1. 0,5013 g annähernd lufttrockner Substanz verloren 0,1133 g Wasser.
2. 0,3450 g verloren 0,0716 g Wasser.

Diese Zahlen liessen sich anfänglich mit einer einfachen Formel nicht in Einklang bringen. Als jedoch von der über Schwefelsäure entwässerten Substanz Natriumbestimmungen ausgeführt wurden, ergab sich, dass die entwässerten Krystalle gar nicht mehr die zu erwartende normale Bisulfitverbindung sind, sondern 1 Molekül Wasser weniger enthalten und daher offenbar der Formel

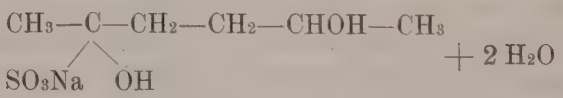


entsprechen.

1. 0,3691 g entwässerter Substanz gaben 0,1289 g Na_2SO_4
2. 0,2734 g » » » 0,0986 g »

	Berechnet auf obige Formel	Gefunden: I	II
Na:	11,39%	11,31%	11,67%

Versucht man den Wassergehalt der Bisulfitverbindung mit diesem Ergebnis in Einklang zu bringen, so findet man, dass der Wasserverlust bei Versuch 1 einer Formel:



entspricht, derjenige bei Versuch 2 dagegen einer Formel:

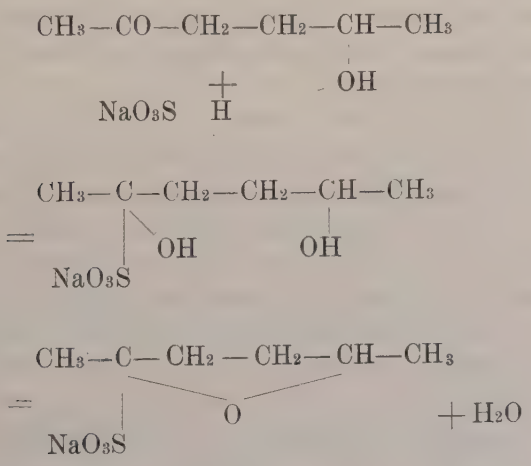
$$CH_3 \cdot C(SO_3Na)(OH) \cdot CH_2 - CH_2 - CHOH \cdot CH_3 + 1^1/_2 H_2O.$$

	Berechnet für	Gefunden
1.	$C_6H_{13}O_2 \cdot SO_3Na \cdot 2H_2O - 3H_2O$	
	Verlust = 22,50%	22,60%.

	Berechnet für	Gefunden
2. $C_6H_{13}O_2 \cdot SO_3Na \cdot 1^1/_2H_2O - 2^1/_2H_2O$		
	Verlust = 19,48%	20,75%.

Da der zweite Wert mit einem Präparat erhalten wurde, das besonders sorgfältig vorbereitet war — nach dem Abfiltrieren war dasselbe sorgfältig bis zur vollständigen Trockenheit zwischen Filtrierpapier abgepresst und dann sofort gewogen und entwässert worden — so halte ich diesen Wert für den richtigen. Gestützt wird diese Annahme noch dadurch, dass der homologe Acetopropylalkohol mit Natriumbisulfit eine Verbindung[1]) eingeht, welche, auf die entsprechende obige Zusammensetzung mit einer Sauerstoffbrücke umgerechnet, ebenfalls $2^1/_2$ Moleküle Wasser enthält.

Beim Stehen über Schwefelsäure verliert also die Bisulfitverbindung im ganzen $2^1/_2$ oder 3 Moleküle Wasser. Dieser leicht stattfindende Wasserverlust deutet darauf hin, dass alles Wasser als Krystallwasser aufzufassen ist und dass sich bei der Einwirkung von saurem Natriumsulfit auf den Ketonalkohol sofort das oben erwähnte Anhydrid bildet, wie es folgende Gleichung veranschaulicht:



[1]) A. Lipp. Ber. 22 1202.

Oxim des Acetoäthylmethylcarbinols.

$CH_3—C(NOH)—CH_2—CH_2—CHOH—CH_3$.

Zur Darstellung dieses Oxims wurden 2 g Alkohol, gelöst in wenig Wasser, mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung von 2 gr salzsaurem Hydroxylamin (Theorie 1,2 g) versetzt. Es trat eine geringe Temperaturerhöhung ein und die Flüssigkeit nahm stark saure Reaktion an — ein Zeichen, dass die Einwirkung schon begonnen hatte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde nun noch die theoretisch notwendige Menge krystallisierten Natriumkarbonats (4 g) in konzentrierter Lösung zugegeben und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Falls die Lösungen konzentriert genug waren, schied sich hierbei bereits ein Teil des Oxims als gelbliche Oelschicht ab. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsflüssigkeit noch einige Stunden sich selbst überlassen und alsdann 20 mal mit Aether ausgeschüttelt.

Verdampft man den Aether, so erhält man ein zähes, bräunlich gefärbtes Oel, das aber noch kein reines Oxim ist. Nach den Analysenresultaten zu schliessen, die zuviel Stickstoff anzeigten, enthält es noch überschüssiges Hydroxylamin beigemengt.

Um zu reinem Oxim zu gelangen, schüttelte ich die ätherische Lösung der rohen Verbindung 3 mal mit etwa 10prozentiger Natronlauge aus. Die so erhaltene alkalische Oximlösung wurde nun 3 mal mit Aether durchgeschüttelt und nach dem Abheben des letzteren mit Kohlensäure gesättigt, um das Oxim aus seiner Natriumverbindung wieder frei zu machen. Ersteres wurde durch 20 maliges Ausschütteln mit Aether der Lösung entzogen, worauf nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels das reine Oxim als gelbliches, dickflüssiges Oel zurückblieb, dessen Analyse folgende Zahlen lieferte:

1. 0,2000 g gaben 0,4050 g CO_2 und 0,1830 g H_2O.
2. 0,2208 g » 21,85 ccm feuchten Stickstoff bei 19° C und 719 mm Barometerstand.

Berechnet für $CH_3 \cdot C(NOH)(CH_2)_2CHOH \cdot CH_3$	Gefunden I	II
C: 54,96%	55,23%	—
H: 9,92 »	10,16 »	—
N: 10,69 »	—	10,79%

Der beim Ausschütteln des Oxims aus seiner ätherischen Lösung mit Natronlauge hinterbleibende Aether lieferte beim Verdampfen eine kleine Menge eines dicken Oels, welches bald zu einer radialstrahligen Krystallmasse erstarrte, die in Wasser leicht löslich war und Fehling'sche Lösung nicht reduzierte. Doch konnte die Natur dieser Substanz ihrer geringen Menge wegen nicht festgestellt werden.

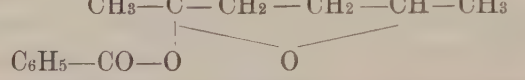
Das Oxim des n-Hexan-2,5 ketols stellt eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von dickölliger Konsistenz dar, welche nur einen schwachen, aber eigenartigen Geruch zeigt und sich in ihren Eigenschaften, namentlich in den Löslichkeitsverhältnissen, ganz an das Oxim des Acetobutylalkohols[1]) anschliesst. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, schwieriger in Aether. In Petroläther ist es bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich; dagegen löst es sich in der Hitze etwas und scheidet sich beim Erkalten in Form von Oeltröpfchen wieder ab. Die wässrige Lösung reagiert neutral. In einer Mischung von Aether mit fester Kohlensäure erstarrte es, verflüssigte sich aber beim Herausnehmen aus der Kältemischung bald wieder. Die dickölige Konsistenz ist also sein normaler Aggregatzustand.

Das Oxim bildet eine Natriumverbindung. Gibt man nämlich zu seiner konzentrierten Lösung etwas verdünnte Natronlauge, so scheidet sich eine feste, weisse Substanz aus, welche beim Verdünnen wieder in Lösung geht und zweifellos als die Natriumverbindung des Oxims anzusehen ist. Fehling'sche Lösung wird nur beim Erwärmen in geringem Masse reduziert. Fügt man aber dem Oxim vorher verdünnte Schwefelsäure zu, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch kräftige Reduktion ein. Durch diese Säure wird also das Oxim zersetzt.

[1]) A. Lipp. Ann. 289, 191.

Verhalten des Oxims beim Benzoylieren.

Ein interessantes Verhalten zeigt das Oxim des Acetoäthylmethylcarbinols beim Benzoylieren. Man sollte hierbei erwarten, dass, je nachdem nur das Alkoholhydroxyl oder auch gleichzeitig das Oximhydroxyl benzoyliert wird, ein Mono- oder Dibenzoyläther des Oxims erhalten wird. Statt dessen wird aber die Oximgruppe abgespalten und ein Benzoat gebildet, dem wahrscheinlich die Konstitution



zukommt. Die genannte Verbindung entsteht, wie später gezeigt werden wird, auch bei der Benzoylierung des Ketonalkohols selbst und wird eingehender bei dieser Reaktion besprochen werden.

Aus dem Oxim erhält man sie, wenn man dieses mit Benzoylchlorid und Natronlauge andauernd schüttelt, nach der Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorids das hinterbleibende Oel mit Aether aufnimmt, die ätherische Lösung über Pottasche trocknet und den Aether verdampft. Sie hinterbleibt unter diesen Bedingungen als ein gelblich gefärbtes, leichtbewegliches Oel von charakteristischem Geruch. Bei gewöhnlichem Druck destilliert es zwischen 200—205°.

Semicarbazon des n-Hexan-2,5-ketols.

Wie mit Hydroxylamin verbindet sich der Alkohol auch leicht mit Semicarbazid zu einem Semicarbazon, das jedoch nicht in völlig reinem Zustand erhalten werden konnte. Es war ihm in allen Versuchsfällen eine sehr stickstoffreiche Verbindung beigemengt, deren Zusammensetzung ihrer geringen Menge halber nicht ermittelt werden konnte. Vielleicht liegt die Ursache dieser Verhältnisse in dem angewandten Ueberschuss an Semicarbazid.

1,5 g des Ketonalkohols wurden mit 1,8 g salzsaurem Semicarbazid (Theorie 1,5 g) in konzentrierter wässeriger Lösung versetzt. Die eintretende geringe Temperaturerhöhung sowie das Auftreten einer sauren Reaktion bewiesen, dass

die Einwirkung schon begonnen hatte. Alsdann wurde noch die der Salzsäure des Semicarbazids entsprechende Menge krystallisiertes Natriumacetat (2,3 g), ebenfalls in konzentrierter Lösung hinzugesetzt. Schon beim mehrstündigen Stehen schieden sich kleine Kryställchen ab, deren Menge beim nachherigen Erwärmen auf dem Wasserbade zur Vervollständigung der Reaktion sich anfänglich zusehends vermehrte. Später lösten sie sich dann auf und beim langsamen Erkalten wurde eine reichliche Krystallisation weisser Nadeln erhalten. Aus der öligen Mutterlauge erhielt ich beim Eindampfen eine weitere Menge dieser Substanz.

Die Krystalle waren noch unrein. Sie bestanden aus einem Gemenge feiner Nädelchen mit derberen Kryställchen, die jedoch durch öfteres Umkrystallisieren aus Wasser nicht ganz entfernt werden konnten, wie die Analyse von dreimal umkrystallisiertem Semicarbazon vom Schmelzpunkt 151° beweist:

	Berechnet für $C_7H_{15}N_3O_2$	Gefunden
C:	48,56 %	47,48 %
H:	8,67 »	9,32 »
N:	24,28 »	25,00 »

Frühere Analysen hatten noch niedrigere Werte für Kohlenstoff und höhere für Stickstoff ergeben. Der Schmelzpunkt hatte sich beim Umkrystallisieren nicht geändert.

Eine annähernde Reinherstellung des Semicarbazons gelang auf folgende Weise. Die rohe Krystallmasse wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure mehrmals mit absolutem Alkohol ausgekocht und der geringe weisse, aus den derberen Kryställchen bestehende Rückstand aus heissem Wasser, worin er langsam, aber ziemlich reichlich löslich war, umkrystallisiert. Er besass dann die Form weisser glänzender Blättchen, die bei 257° unter Zersetzung schmolzen und in allen angewandten organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Petroläther, Chloroform nahezu unlöslich waren.

Bei einer Stickstoffbestimmung wurden aus 0,1749 g Substanz 77 ccm feuchter Stickstoff von 20° C und 714 mm

Druck erhalten, was einem Gehalt an Stickstoff von 47,25% entspricht. Eine weitere Untersuchung dieser interessanten Verbindung konnte wegen Materialmangels nicht vorgenommen werden.

Die von dieser Substanz abfiltrierte alkoholische Lösung dampfte ich zur Trockene ein, nahm in absolutem Aethylalkohol auf, filtrierte von einem geringen Rückstand und wiederholte das Eindampfen. Dann nahm ich in Wasser auf, erhielt aber beim Abdampfen nur eine nicht krystallisierende, syrupartige Flüssigkeit. Erst beim Einimpfen eines Krystalls von früher erhaltenem Semicarbazid begann diese Masse in Nadeln zu krystallisieren. Aus der öligen Mutterlauge konnte ich durch Eindampfen noch eine kleine Menge der Substanz erhalten. Die Verbindung wurde nochmals umkrystallisiert, ausgewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

Sie zeigte dann den Schmelzpunkt 149—150° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0,2443 g lieferten 0,4261 g CO_2 und 0,1961 g H_2O
2. 0,2312 g » 0,4039 g » » 0,1855 g »
3. 0,2775 g » 62,8 ccm feuchten Stickstoff bei 20° C und 721 mm

Berechnet für $C_7H_{15}N_3O_2$		Gefunden I.	II.	III.
C:	48,56%	47,57%	47,65%	—
H:	8,67 »	8,92 »	8,91 »	—
N:	24,28 »	—	—	24,53%

Der niedrigere Kohlenstoffgehalt ist jedenfalls auf eine noch vorhandene geringe Beimengung der bei 257° schmelzenden Substanz zurückzuführen.

Das Semicarbazon des n-Hexan-2,5-ketols bildet weisse, nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 149—150° Es ist in Wasser mit neutraler Reaktion leicht löslich. Seine konzentrierten Lösungen besitzen ölige Konsistenz. In Methyl- und Aethylalkohol löst es sich ebenfalls sehr leicht, dagegen ist es in Aether und Petroläther nahezu unlöslich.

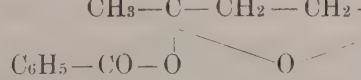
Die wässrige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung schon beim mehrstündigen Stehen bei Zimmertemperatur, rasch beim Erwärmen. Ammoniakalische Silbernitratlösung

wird vom Semicarbazon bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, rasch und kräftig aber beim Erwärmen unter Bildung prächtiger Silberspiegel reduziert.

Beim langen Erhitzen auf 110° nimmt das Semicarbazon fortgesetzt an Gewicht ab, anfänglich rasch, dann immer langsamer. Nach 28stündigem Erhitzen betrug der Gewichtsverlust 20,59 %. Die Abgabe von zwei Molekülen Wasser würde einen solchen von 20,81 % bedingen.

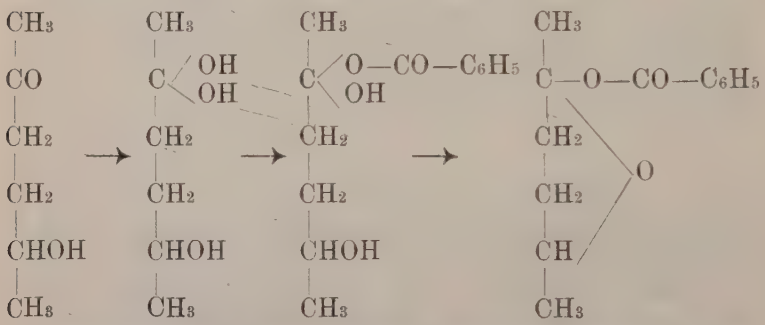
Benzoesäureester des n-Hexan-2,5-ketols.

Ein besonders interessantes Verhalten zeigt der vorliegende Ketonalkohol gegenüber der Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge. Es wurde dadurch nämlich eine Verbindung erhalten, welche ganz den charakteristischen Geruch und das Aussehen der Benzoesäureester besass, aber durchaus keine Reaktion auf die Ketongruppe gab. Es gelang weder, das Benzoat zu oximieren, noch eine Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natrium herzustellen, vielmehr trat im ersteren Falle Abspaltung von Benzoesäure ein. Dies in Verbindung mit der bereits oben mitgeteilten Tatsache, dass beim Benzoylieren des Oxims des Acetoäthylmethylcarbinols nicht der entsprechende Benzoesäureester des Oxims, sondern vielmehr dasselbe Benzoat entsteht wie aus dem Ketonalkohol selbst, lässt es möglich erscheinen, dass die Ketongruppe in diesem Benzoat gar nicht mehr vorhanden ist, letzteres vielmehr eine Sauerstoffbrücke im Sinne der folgenden Formel enthält:



Eine Stütze erhält diese Annahme dadurch, dass ja auch in der entwässerten Bisulfitverbindung des Ketonalkohols eine ganz analoge Atomgruppierung angenommen werden muss und die γ-stellung der Hydroxyl- zur Carbonylgruppe die Ausbildung einer Sauerstoffbrücke im angegebenen Sinne besonders erleichtert. Auch würde für obige Annahme die Tatsache sprechen, dass der Benzoesäureester in absolut

alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat im Gegensatz zum Alkohol selbst keine Gelbfärbung gibt. Endlich wird obige Formel noch wahrscheinlicher gemacht durch den Umstand, dass der bald zu beschreibende Essigsäureester des Ketonalkohols beim Oximieren nicht das ihm entsprechende Oxim liefert, sondern unter Abspaltung des Essigsäurerestes in das Oxim des Alkohols selbst übergeht. Die Bildung der obigen Benzoylverbindung könnte man sich dadurch erklären, dass der Ketonalkohol in der alkalischen Lösung die Bestandteile von einem Molekül Wasser aufnimmt, dass dann ein Wasserstoffatom durch die Benzoylgruppe ersetzt wird und sich nun wieder Wasser abspaltet, wie es nachstehend angedeutet ist:



Auf ähnliche Art und Weise erklärt man sich ja auch die durch gewisse Agentien bedingte gegenseitige Umlagerung der Hexosen ineinander durch Abspaltung von Wasser und Wiederanlagerung an anderer Stelle.

Die andere Annahme, dass die Carbonylgruppe noch vorhanden und die Verbindung als normaler Ester aufzufassen, der Grund zu der Reaktionsunfähigkeit der Ketongruppe aber nur in der räumlichen Anordnung des Moleküls zu erblicken sei, ist von vorneherein ebenfalls nicht von der Hand zu weisen, lässt jedoch die Frage offen, warum dann aus dem Oxim des n-Hexan-2,5-ketols durch Benzoylieren unter Eliminierung der Oximgruppe dasselbe Benzoat entsteht, wie aus dem Alkohol selbst.

Zur Gewinnung des Esters wurde folgender Weg eingeschlagen. 2 g Alkohol wurden in wenig Wasser gelöst,

8 g Benzoylchlorid (Theorie 2,4 g) hinzugesetzt und unter fleissigem Umschütteln allmählich Natronlauge zugegeben, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war und die Flüssigkeit alkalisch reagierte. Um einer zu starken Erwärmung vorzubeugen, wurde das Kölbchen anfänglich durch Eintauchen in kaltes Wasser gekühlt. Zum Schlusse wurde noch etwas Natronlauge zugesetzt und die Flüssigkeit einen Tag unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen. Das nach Umfluss dieser Zeit an der Oberfläche der Flüssigkeit vorhandene Oel wurde mit alkoholfreiem Aether aufgenommen, die ätherische Lösung noch einen Tag unter Umschütteln mit 1 ccm Natronlauge in Berührung gelassen, um alles Benzoesäureanhydrid zu entfernen, und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit geglühter Pottasche der Aether verdampft.

Es blieb eine fast farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem, dem der Benzoesäureester im allgemeinen ähnlichem Geruch zurück, welche nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure folgende Zusammensetzung zeigte:

1. 0,1801 g gaben 0,4684 g CO_2 und 0,1141 g H_2O
2. 0,2613 g » 0,6790 g » » 0,1700 g »

	Berechnet für $C_6H_{11}O_2$ (C_7H_5O)	Gefunden I	Gefunden II
C:	70,91 %	70,93 %	70,87 %
H:	7,28 »	7,04 »	7,23 »

Aus der ausgeätherten alkalischen Flüssigkeit konnte nach dem Zufügen von Benzoylchlorid noch eine kleine Menge des Esters gewonnen werden.

Der Benzoesäurester des Acetoäthylmethylcarbinols ist eine im reinen Zustande farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, die unter 22 mm Druck bei 105—106° siedet. Auch unter gewöhnlichem Druck kann er im Gegensatz zum Benzoesäureester des Acetobutylalkohols [1]) unzersetzt destilliert werden. Er geht dann unter 729 mm Quecksilber bei 200—203° über. In kaltem Wasser ist der

[1]) Lipp, Ann. 289, 194.

Ester fast ganz unlöslich. Dagegen wird er von heissem etwas gelöst und fällt beim Erkalten in Form von Oeltröpfchen wieder aus. Die Lösung reagiert neutral. Der Ester wird von Wasser, auch beim Kochen damit, nicht zersetzt. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich.

Verhalten des Esters zu Natriumbisulfit.

1 g Benzoesäureester wurde mit einem Ueberschuss von frischer, konzentrierter Natriumbisulfitlösung 4 Tage unter häufigem Durchschütteln in Berührung gelassen, schliesslich noch 2 Stunden in der Schüttelmaschine damit durchgeschüttelt und dann mit Aether extrahiert. Beim Verdampfen des Aethers wurde die ganze Menge des Esters zurückerhalten. Aus der ausgeätherten Flüssigkeit gewann ich dementsprechend nur anorganische Materie. Eine Verbindung des Esters mit Natriumbisulfit tritt also nicht ein.

Auch als etwas Benzoesäureester mit Natriumbisulfitlösung versetzt und Aethylalkohol bis zur Lösung des Esters zugegeben wurde, trat keine Verbindung ein; denn als nach längerem Stehen Wasser zugegeben wurde, fiel die ganze Menge des angewandten Benzoats wieder aus.

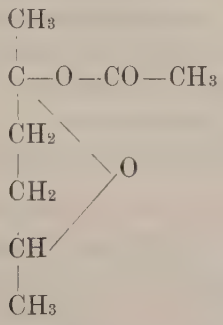
Verhalten des Esters zu Hydroxylamin.

Ebensowenig wie mit saurem Natriumsulfit verbindet sich der Benzoesäureester des Hexan-2,5-ketols auch mit Hydroxylamin.

Zu einer alkoholischen Lösung des Esters gab ich die berechnete Menge salzsauren Hydroxylamins in alkoholischer Lösung und die der Salzsäure des letzteren entsprechende Menge Natriumkarbonat in konzentrierter Lösung, wobei keinerlei Temperaturerhöhung eintrat. Nachdem ich noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt hatte, liess ich die Flüssigkeit verdunsten, wobei neben einer Krystallmasse ein Oel zurückblieb, das sich als der unveränderte Ester erwies. In der Krystallmasse war demgemäss nichts Organisches enthalten.

Essigsäureester des Hexan-2,5-ketols.

Weiter wird das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Molekül des Ketonalkohols durch die Bildung eines Essigsäureesters bewiesen, der dem Benzoesäureester insofern analog ist, als auch er keine freie Ketongruppe mehr enthält. Er liefert nämlich beim Oximieren unter Abspaltung des Essigsäurerestes das Oxim des Ketonalkohols, sodass man ihm auf Grund dieser Tatsache eine dem Benzoesäureester analoge Konstitution zuerteilen muss.



Es ist hier also die interessante Tatsache zu beobachten, dass sich die Oximgruppe, bezw. der Essigsäure- und Benzoesäurerest aus dem Molekül des Hexan-2,5-ketols gegenseitig je nach ihrer Stärke und den Versuchsbedingungen verdrängen können.

Die Verbindung des Ketonalkohols mit Essigsäure erfolgt sehr leicht. Fügt man zu einer Lösung des Alkohols in Essigsäureanhydrid eine Spur konzentrierter Schwefelsäure, so erfolgt sofort Reaktion, die sich durch starke Erwärmung bemerklich macht. Nimmt man nach dem Eingiessen in Natronlauge und mehrstündigem Stehen das Reaktionsprodukt in Aether auf, so erhält man beim Verdampfen des Lösungsmittels den Ester als dünnflüssiges, angenehm riechendes Oel.

Um von dem eventuell kondensierenden Einfluss der Schwefelsäure unabhängig zu sein, wurde bei der Darstellung grösserer Mengen des Esters folgendermassen verfahren.

4 g Alkohol wurden in 12 g Essigsäureanhydrid (berechnet 3,5 g) gelöst und die Lösung drei Stunden im Oel-

bad auf 130—135° erhitzt. Nach dem Erkalten goss ich die Reaktionsmasse in alkoholfreien Aether, liess einen Tag mit überschüssiger Kaliumkarbonatlösung stehen und trocknete die abgehobene ätherische Lösung mit geglühter Pottasche. Beim Verdampfen des Lösungsmittels wurden 4 g einer leichtbeweglichen, bräunlich gefärbten Flüssigkeit von angenehmem, obstartigem Geruch erhalten.

Beim Destillieren ging zuerst noch etwas Aether weg, dann siedete die Flüssigkeit zwischen 175—200°, namentlich bei 183—187°. Beim nochmaligen Destillieren ging um 200° wenig eines farblosen, angenehm riechenden Oels über. Doch kann infolge der geringen Menge ein genauer Siedepunkt nicht angegeben werden. Im Kölbchen blieb ziemlich viel einer zähen, braunen Masse zurück.

Das Destillat lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0,1579 g gaben 0,3578 g CO_2 und 0,1765 g H_2O
2. 0,1534 g » 0,3422 g » » 0,1346 g »

Berechnet für	Gefunden	
$C_8H_{14}O_3$	I.	II.
C: 60,76 %	61,80 %	60,84 %
H: 9,49 »	12,42 »	9,75 »

Analyse I wurde mit nur einmal destilliertem Oel ausgeführt.

Das Acetat des n-Hexan-2,5-ketols stellt ein farbloses, dünnflüssiges, angenehm obstähnlich riechendes Oel dar, welches in Wasser ziemlich leicht mit neutraler Reaktion löslich ist. Es scheint sich mit Wasser nicht zu zersetzen, da die Reaktion auch nach dem Erhitzen damit neutral bleibt, und verhält sich also wie das Benzoat des Alkohols. Mit Alkohol und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen.

Verhalten des Acetats gegen Hydroxylamin.

Wie schon erwähnt, ist das Acetat ebensowenig wie das auch sonst ähnliche Benzoat fähig, ein ihm entsprechendes Oxim zu bilden. Vielmehr tritt beim Versuch, es zu oximieren, die Oximgruppe an die Stelle des Essigsäurerestes.

Zur alkoholischen Lösung von 1 g des Esters gab ich 1 g Hydroxylaminchlorhydrat in konzentrierter, alkoholischer Lösung und 2 g krystallisiertes Natriumcarbonat in ebensolcher, wässriger Lösung und erwärmte 1 Stunde auf dem Wasserbade. Dabei schied sich ein dickflüssiges, braun gefärbtes Oel vom Geruch des Oxims des Ketonalkohols ab. Zu seiner Reinigung wurde es in Aether aufgenommen, die Mutterlauge noch zweimal mit Aether ausgeschüttelt und den vereinigten ätherischen Lösungen das Oxim durch dreimaliges Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge 1 : 10 entzogen. Nachdem die alkalische Flüssigkeit noch zweimul ausgeäthert worden war, wurde sie mit Kohlensäure gesättigt und durch Ausschütteln mit Aether und Verdampfen des Lösungsmittels nach dem Trocknen über Chlorcalcium das Oxim in Form einer bräunlichgelben, sehr dickflüssigen Masse von schwachem Geruch erhalten.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden Wert:

0,1360 g lieferten 15,9 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 722 mm.

	Berechnet für $C_6H_{13}NO_2$	Berechnet f. d. Oxim des Acetats $C_8H_{15}NO_3$	Gefunden
N:	10,69%	8,09%	12,93%

Die Differenz der Resultate lässt sich durch die geringe Menge der zur Analyse verwandten Substanz, sowie deren ungenügende Reinheit erklären. Wenn auch aus den Analysenresultaten die Zusammensetzung der Verbindung nicht mit Sicherheit hervorgeht, so darf doch nach deren Eigenschaften angenommen werden, dass sie identisch mit dem Oxim des Alkohols ist.

Die Substanz war nämlich in Wasser und Alkohol leicht löslich, dagegen schwer in Aether, lieferte mit Natronlauge eine schwer lösliche Natriumverbindung und reduzierte Fehling'sche Lösung bei Zimmertemperatur nicht, wohl aber beim Erwärmen. Ihre Eigenschaften stimmten also vollständig mit denen des Oxims vom Acetoäthylmethylcarbinol überein. Es darf demnach wohl als sicher betrachtet werden,

dass beim Oximieren des Acetobutylacetats die Oximgruppe an die Stelle des Essigsäurerestes tritt unter Bildung desselben Oxims, das auch aus dem Ketonalkohol selbst erhalten werden kann.

Oxydation des n-Hexan-2,5-ketols. Acetonylaceton.

Einen sicheren Beweis für die Konstitution des vorliegenden Ketonalkohols liefert die Oxydation, welche zu Acetonylaceton führt.

Zur Oxydationn wurde soviel Natriumbichromat verwendet, als für die Ueberführung einer primären Alkoholgruppe in die entsprechende Säure notwendig war, da ja a priori, nach der Annahme von Perkin und Stenhouse, auch ein Alkohol von der Formel

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2OH$$

vorliegen konnte. 8 g des Ketonalkohols gab ich zu einer Lösung von 13,7 g krystallisiertem Natriumbichromat in 18 g konzentrierter Schwefelsäure (theoretische Menge) und 50 g Wasser. Die Mischung erwärmte sich sofort stark, weshalb sie durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser gekühlt wurde. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit einige Zeit sich selbst überlassen worden war, wurde sie noch eine Viertelstunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich über der grün gefärbten Oxydationsflüssigkeit eine gelbliche Oelschicht abschied. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig bis zur alkalischen Reaktion Natriumkarbonat zugegeben und die Flüssigkeit samt dem ausgeschiedenen Chromhydroxyd der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, bis aus einer Probe des Destillats durch Sättigen mit fester Pottasche kein Oel mehr abgeschieden wurde. Dies war bei den obigen Mengen erst nach dem Abdestillieren von etwa 700 ccm der Fall. Das Destillat wurde mit Pottasche gesättigt, das sich in beträchtlicher Menge abscheidende gelblich gefärbte, leicht bewegliche Oel in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung über geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet, der Aether verdampft und das zurückbleibende Oel der Destillation unterworfen.

Zwischen 100—150° ging sehr wenig einer in Wasser unlöslichen, nach Propylenbromid riechenden Flüssigkeit über. Destillat und Rückstand wurden deshalb mit wenig Wasser durchgeschüttelt, die wässrige Lösung abgehoben, mit Pottasche gesättigt und das abgeschiedene Oel wie oben behandelt, wobei eine leichtbewegliche, fast farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch erhalten wurde, welche fast ganz zwischen 186—188° (unkorrigiert) destillierte. Der Siedepunkt des Acetonylacetons liegt nach Paal[1]) unkorrigiert bei 187—188°.

Das in Wasser unlösliche Oel war stark bromhaltig und erwies sich durch seinen Siedepunkt von 139—144° als Propylenbromid, das im reinen Zustand bei 142° siedet. Es scheint durch etwas Vorlauf mit in den Alkohol gekommen zu sein, der zur Oxydation verwendet wurde, da bei allen früheren Portionen des gewonnenen Ketonalkohols eine Prüfung auf Brom stets negativ verlief.

Da es hätte möglich sein können, dass der untersuchte Ketonalkohol aus einem Gemenge zweier isomerer, ähnlich siedender Alkohole bestand, deren einer möglicherweise primärer Natur hätte sein können, wurde versucht, aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation die eventuell darin enthaltene Säure zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde dieser Rückstand zunächst zur Konzentration auf die Hälfte eingedampft, dann mit Schwefelsäure versetzt, bis eine klare Lösung entstand, und dreimal ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde der Aether verdampft, wobei eine geringe Menge einer Flüssigkeit zurückblieb, die sich als zum grössten Teil aus Propylenbromid bestehend erwies, welch letzteres bei der Wasserdampfdestillation noch nicht ganz abgetrieben worden war. Beim Ausschütteln mit wenig Wasser wurde eine nach Essigsäure riechende Lösung erhalten, welche saure Reaktion zeigte. Doch gelang es infolge der sehr geringen Menge nicht, das Silbersalz darzustellen. Die Entstehung von etwas Essigsäure ist erklärlich durch eine geringe Oxydation des Acetonylacetons durch den Ueberschuss des Oxydationsmittels.

[1]) Paal, Ber. 18, 59.

Dioxim des Acetonylacetons.

Zur Identifizierung des Oxydationsproduktes als Acetonylaceton stellte ich nach den Angaben Paals[1]) das Dioxim her, indem ich 1 g der Substanz, in wenig Wasser gelöst, mit einer konzentrierten Lösuug von 1,5 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzte und noch eine ebensolche Lösung von 3,1 g krystallisiertem Natriumkarbonat hinzufügte. Nach einigem Stehen schied sich das Oxim in büschelförmig verwachsenen Krystallen aus, die nach dem Auswaschen und einmaligen Umkrystallisieren aus Wasser und Benzol den Schmelzpunkt 137° besassen.

Ihre Analyse lieferte folgende Resultate:

I. 0,1156 g gaben 0,2141 g CO_2 und 0,0918 g H_2O
II. 0,2121 g » 0,3885 g » » 0,1646 g »
III. 0,2162 g » 39,8 ccm feuchten Stickstoff von 720 mm und 21°.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_2$	Gefunden: I	II	III
C:	50,00%	50,52%	49,95%	—
H:	8,34 »	8,82 »	8,62 »	—
N:	19,45 »	—	—	19,80%

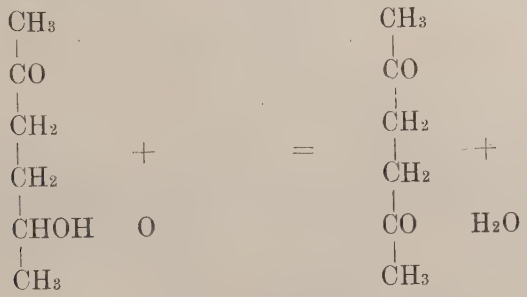
Analyse I wurde mit nicht umkrystallisiertem Oxim ausgeführt.

Da Paal den Schmelzpunkt des Dioxims zu 134—135° angibt, wurde zur Sicherheit aus reinem, käuflichen Acetonylaceton in obiger Weise das Oxim hergestellt, aus Wasser umkrystallisiert und nach sorgfältigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure sein Schmelzpunkt mit dem des obigen Produktes verglichen. Es zeigte sich, dass beide bei 137° schmolzen, wenn die Temperaturzunahme zum Schlusse einen Grad pro Minute betrug.

Da ferner noch beide Verbindungen beim langsamen Verdunsten aus ihren wässrigen Lösungen in den gleichen Formen krystallisierten, dürfte mit aller Sicherheit bewiesen sein, dass sie völlig identisch sind, dass demnach bei der Oxydation des untersuchten Ketonalkohols fast nur Acetonyl-

[1]) Paal, Ber. 18, 59.

aceton gebildet wird, wodurch auch die Konstitution des Alkohols klargelegt ist. Die Oxydation wird also durch folgende Formelgleichung ausgedrückt:



Anhang.

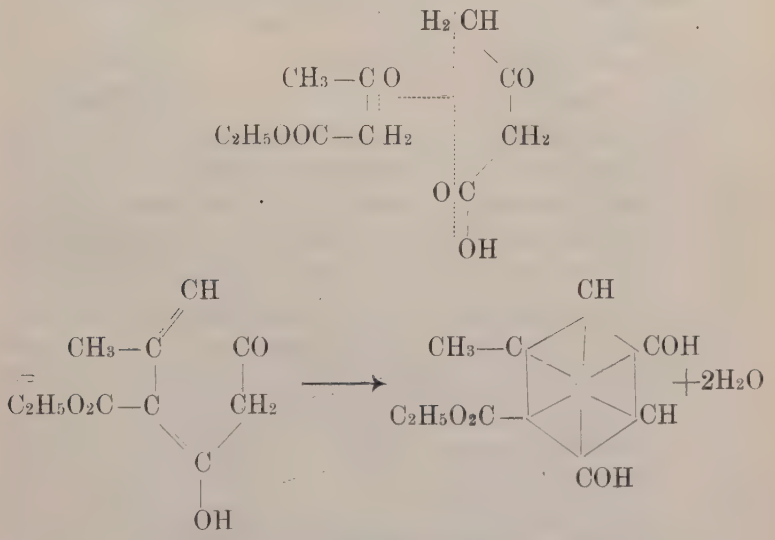
Ueber eine Bildungsweise des Paraorsellinsäureesters.

Die vom Rohprodukt der Kondensation von Propylenbromid mit Natracetessigester getrennte wässrige Flüssigkeit, die viel Bromnatrium gelöst enthielt, sowie die beim Ausschütteln der ätherischen Lösung dieses rohen Oeles, bezw. des Oeles selbst, mit kalilaugehaltigem Wasser resultierende alkalische, rot gefärbte Flüssigkeit liess beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure zunächst wenige Tropfen eines roten Oels fallen, das aus unreinem Acetessigester bestand, während die erhaltene gelbliche Flüssigkeit nach mehrwöchigem Stehen in der Kälte neben grossen Tafeln von Glaubersalz haarförmige Krystalle absetzte, deren Menge sich im Laufe der Zeit stark vermehrte. Ihre Bildung erfolgte nur sehr langsam und es dauerte in einigen Fällen mehrere Monate, bis diese begann. Durch Einimpfen einiger bereits vorhandener Krystalle konnte der Beginn der Krystallisation beschleunigt werden; doch dauerte dieselbe auch in diesem Falle einige Wochen.

Wegen der Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Acetessigester in der Flüssigkeit war von vornherein wahrscheinlich, dass die Verbindung aus diesem durch den kondensierenden Einfluss der Schwefelsäure entsteht. Diese Ansicht wurde durch die Untersuchung der Substanz bestätigt. Es zeigte sich nämlich, dass sie als der Aethylester einer Orcincarbonsäure aufzufassen ist, da aus ihr bei der Verseifung unter Kohlensäureabspaltung Orcin entsteht. Die dem Ester entsprechende Säure ist jedoch nicht die Orsellinsäure, deren Aethylester sich durch seinen gänzlich verschiedenen Schmelzpunkt, sowie durch seine sonstigen Eigenschaften von der vorliegenden Verbindung unterscheidet,

sondern, da eine weitere Möglichkeit nicht vorhanden ist, die Paraorsellinsäure, deren Aethylester bisher nicht bekannt war. Den exakten Beweis für diese Annahme durch Isolierung der Säure zu liefern, gelang jedoch infolge der leichten Zersetzlichkeit derselben noch nicht.[1])

Die Entstehung des Paraorsellinsäureesters aus dem Acetessigester kann man sich in der Weise vorstellen, dass ein Teil des letzteren zur freien Säure verseift wird, die sich dann mit dem noch unveränderten Ester zur vorliegenden Verbindung kondensiert Diese Kondensation kann folgendermassen angenommen werden:



Paraorsellinsäureäthylester $C_{10}H_{12}O_4$.

Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde die Krystallmasse mitsamt dem mitausgeschiedenen Glaubersalz abfiltriert, die trockene Masse mit Aether ausgezogen und die beim Verdampfen des Lösungsmittels zurückgebliebene dunkel gefärbte Krystallmasse mit Petroläther mehrmals ausgekocht. Nach dem Abgiessen von einem harzartigen Rückstand wurde die gelbe Lösung durch halbstündiges Kochen mit Tierkohle ent-

[1]) Nach den Versuchen von Senhofer und Brunner, Monatshefte f. Chemie I. 23, 237 zersetzt sie sich schon beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd und Orcin.

färbt und mit Hilfe eines Heisswassertrichters filtriert. Das farblose Filtrat lieferte beim langsamen Erkalten prachtvolle farblose, glasglänzende, büschelförmig verwachsene Prismen von scheinbar monoklinem Habitus. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther wurden diese vollkommen rein erhalten in schönen Krystallen vom Schmelzpunkt 61°.

Das durch zweitägiges Stehen über Schwefelsäure getrocknete Krystallpulver gab folgende Analysenresultate:

I. 0,2457 g lieferten 0,5490 g CO_2 und 0.1424 g H_2O.
II. 0,2285 g » 0,5112 g » » 0,1314 g » .

	Berechnet für $(C_5H_6O_2)x$	Gefunden: I	II
C:	61,22%	60,94%	61,01%
H:	6,12 »	6,44 »	6,39 »

Die Analyse führt zunächst mit Sicherheit auf die Formel $C_5H_6O_2$, bezw. ein Vielfaches hievon. Zur Bestimmung der Molekulargrösse wurde die Gefrierpunktserniedrigung der Verbindung im Apparat von Beckmann ermittelt. Als Lösungsmittel benutzte ich reinsten Eisessig vom Schmelzpunkt 16,5°, der sich gegen die Substanz indifferent verhält.

Es wurden folgende Zahlen erzielt:

Gewicht des Eisessigs	Gewicht der Substanz	Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
17,07 g	0,3092	0,359°	197
»	0,6296	0,721°	199
»	0,9563	1,065°	205
»	1,2150	1,351°	205
			Mittel 201,5

Die Formel $(C_5H_6O_2)_2 = C_{10}H_{12}O_4$ verlangt 196. Der Verbindung ist demnach dieses Molekulargewicht zuzuerteilen.

Sie ist in kaltem Wasser unlöslich. In heissem löst sie sich sehr wenig, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Petroläther, Eisessig und Essigsäureanhydrid. In den beiden letzteren Lösungsmitteln erleidet sie, wenigstens in der Kälte, keine Veränderung, denn beim Eingiessen der Lösung in

Wasser scheidet sich die Substanz vom Schmelzpunkt 61° wieder ab.

Ein charakteristisches Verhalten zeigt der Paraorsellinsäureester gegen eine Natriumkarbonatlösung. Er wird nämlich von dieser mit gelber Farbe aufgenommen und scheidet sich beim Ansäuern mit Schwefelsäure, ebenso aber auch beim Einleiten von Kohlensäure bis zur Sättigung, unverändert wieder aus. Ein gleiches Verhalten zeigt er auch gegen Natronlauge. Diese Reaktionen deuteten bereits auf den Phenolcharakter der Verbindung hin, der durch die folgende Thatsache noch deutlicher hervortrat. Die alkoholische Lösung wird nämlich durch einen Tropfen Eisenchlorid schwärzlichblau, durch etwas mehr von diesem Reagens schwärzlichgrün gefärbt. Von einer Chlorkalklösung wird der Ester mit roter Farbe gelöst. Beim Stehen entfärbt sich die Flüssigkeit rasch wieder. Die Verbindung verhält sich demnach ähnlich wie das Orcin selbst. Sie reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erwärmen, nicht aber Fehling'sche Lösung.

Bevor die Konstitution der Verbindung $C_{10}H_{12}O_4$ erkannt war, erschien es zunächst wahrscheinlich, dass sie trotz der Verschiedenheit der Analysenresultate wegen ihrer grossen äusseren Aehnlichkeit und des gleichen Schmelzpunktes, sowie ihrer Entstehung aus dem Acetessigester durch den Einfluss von Schwefelsäure, wenn nicht identisch sei, so doch eine Beziehung habe zu der von Hantzsch[1]) durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Acetessigester erhaltenen und von Anschütz, Bendix und Kerp[2]) als Gemenge der freien Isodehydracetsäure mit ihrem Aethylester bezeichneten Substanz $C_{18}H_{22}O_9$. Um eine sicherere Unterscheidung zu ermöglichen, als es der Vergleich auf Grund blosser Litteraturangaben erlaubt, wurde nach den Angaben obiger Forscher die Verbindung $C_{18}H_{22}O_9$ hergestellt und ihre Eigenschaften mit denen der Substanz $C_{10}H_{12}O_4$ verglichen.

[1]) Hantzsch Ann. 222 9

[2]) Anschütz, Bendix und Kerp. Ann. 259 153.

Die Resultate sind im Folgenden zusammengestellt:

1. Der Hantzsche Körper ist in heissem Wasser leicht löslich und kann daraus in Form langer, feiner Nadeln umkrystallisiert werden. Die Verbindung $C_{10}H_{12}O_4$ wird von kaltem Wasser überhaupt nicht, von heissem sehr schwer aufgenommen.

2. Die Lösung des Hantzschen Körpers reagiert sauer, diejenige der vorliegenden Verbindung neutral.

3. Beim Schütteln seiner Aether-Chloroformlösung mit konzentrierter Pottaschelösung wird der Hantzsche Körper in das Kaliumsalz der Isodehydracetsäure und den Isodehydracetsäureäthylester zerlegt Letzterer findet sich dann in der Aether-Chloroformlösung, während aus der alkalischen wässrigen Flüssigkeit die Isodehydracetsäure beim Ansäuern in kurzen Prismen auskrystallisiert. Diese Spaltung wurde nach den Angaben von Anschütz, Bendix und Kerp ausgeführt und bestätigt gefunden. Als mit der Verbindung $C_{10}H_{12}O_4$ so verfahren wurde, ging sie ganz in die Kaliumkarbonatlösung über und konnte daraus durch Ansäuern unverändert wiedergewonnen werden, während im Aether keine beachtenswerten Substanzmengen gelöst blieben.

Die beiden, äusserlich so ähnlichen Verbindungen erwiesen sich also als vollständig voneinander verschieden.

Nach der Entstehung der Verbindung $C_{10}H_{12}O_4$ war zunächst zu vermuten, dass, ähnlich wie bei der Dehydracetsäure, die eine oder andere der Ketongruppen der an der Kondensation beteiligten Acetessigestermoleküle erhalten geblieben sei. Der Umstand, dass kein Oxim zu erhalten war, bewies die Hinfälligkeit dieser Vermutung.

1 g der Verbindung wurde in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung von 0,4 g salzsaurem Hydroxylamin (entsprechend einer Ketongruppe), sowie 0,8 g krystallisiertes Natriumkarbonat in konzentrierter wässriger Lösung hinzugefügt und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Verdunsten des Alkohols krystallisierte die unveränderte Verbindung vom Schmelzpunkt 61° wieder aus.

Dass die Verbindung Sauerstoff in Form von Hydroxylgruppen enthielt, bewies die Bildung eines Essigsäureesters.

Als zur Lösung der Verbindung in Essigsäureanhydrid eine Spur konzentrierter Schwefelsäure gegeben wurde, trat Erwärmung ein. Wurde die Reaktionsflüssigkeit nach einigem Erwärmen im Wasserbad in Natronlauge gegossen, so resultierte eine angenehm riechende Acetylverbindung als unlösliches, leichtbewegliches Oel, das keiner weiteren Untersuchung unterzogen wurde.

Spaltung der Verbindung $C_{10}H_{12}O_4$. Orcin $C_7H_8O_2$.

Ein bemerkenswertes Verhalten bot die vorliegende Verbindung bei der Verseifung mit Kalilauge, bei der nicht nur Aethylalkohol entstand, wodurch die Substanz als Ester charakterisiert wurde, sondern auch Kohlensäure abgespalten und Orcin gebildet wurde. Dadurch ist ihre Konstitution als Orcincarbonsäureester bewiesen.

7 g der Verbindung wurden 2 Stunden am Rückflusskühler mit 40 ccm zehnprozentiger Kalilauge gekocht, wodurch eine zwiebelrot gefärbte Lösung entstanden war. Nach Umfluss dieser Zeit destillierte ich am absteigenden Kühler 10 ccm der Flüssigkeit ab und sättigte das Destillat mit Pottasche, wodurch sich eine leichtbewegliche, rötlich gefärbte Flüssigheit von alkoholischem Geruch abschied. Diese ging, als sie nach dem Trocknen mit geglühter Pottasche der Destillation unterworfen wurde, zwischen 76—77° bis auf wenige Tropfen über. Das farblose Destillat wies den Geruch des Aethylalkohols auf und gab mit Jod und Kalilauge die Jodoformreaktion. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge bildete es ein dünnflüssiges Oel, das den typischen Geruch des Benzoesäureäthylesters besass, dessen geringe Menge aber zur Siedepunktsbestimmung nicht ausreichte. Doch dürfte auch ohnedies genügend bewiesen sein, dass die Verbindung $C_{10}H_{12}O_4$ bei obiger Behandlung Aethylalkohol liefert.

Der nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols hinterbliebene Kolbenrückstand gab an Aether nichts Lösliches ab. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte er stürmisch grosse Mengen von Kohlensäure,

während zugleich die zwiebelrote Farbe der Lösung in Gelb umschlug. Da die angewandte Kalilange nahezu kohlensäurefrei war und es als ausgeschlossen gelten muss, dass während der Versuchsdauer, noch dazu in nahezu geschlossenen Apparaten, derartige Mengen von Kohlensäure aus der Luft angezogen wurden, muss dieselbe durch Abspaltung aus der untersuchten Verbindung entstanden sein, welche Annahme durch die Analyse des Spaltungsproduktes bewiesen wurde.

Die saure Flüssigkeit wurde 5mal ausgeäthert und das Lösungsmittel nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium verdampft. Die Herstellung der reinen Substanz aus dem hinterbleibenden, dunklen Rückstand gelang auf folgende Weise. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und die rot gefärbte Flüssigkeit, die weder mit Tierkohle zu entfärben, noch beim Eindampfen zum Krystallisieren zu bringen war, 10mal mit Aether ausgeschüttelt, wobei die rote Verunreinigung zum grössten Teil in der wässrigen Schicht blieb Die schwach gelb gefärbte ätherische Lösung lieferte nach dem Trocknen mit Chlorcalcium beim Verdampfen einen noch immer rötlich gefärbten, in der Kälte zähflüssigen Rückstand, der beim Reiben erstarrte. Zur vollständigen Reinigung wurde er in heissem Benzol gelöst. Beim Erkalten schied sich ein Teil der Verbindung mit der verunreinigenden Beimengung ab, worauf die farblose Benzollösung beim Verdunsten im Vakuum eine weisse, schuppige Krystallmasse lieferte. Das abgeschiedene rote Oel gab, ähnlich behandelt, noch eine zweite, bezw. dritte Krystallisation farbloser, endlich schwach gelber Krystallschuppen.

Nach mehrtägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin gab ihre Analyse folgende Zahlen:

1. 0,2977 g lieferten 0,7368 g CO_2 und 0,1791 g H_2O
2. 0,2065 g » 0,5116 g » » 0,1258 g »

Berechnet für $C_7H_8O_2$ [$C_{10}H_{12}O_4 - CO_2 - C_2H_4$]		Gefunden I	II
C:	67,74%	67,50%	67,57%
H:	6,45 »	6,69 »	6,76 »

Die Analyse beweist also ebenfalls, wie schon oben erwähnt, die Abspaltung von Kohlensäure neben Aethylalkohol.

Die so in fast quantitativer Ausbeute erhaltene Verbindung $C_7H_8O_2$ erwies sich bei der näheren Untersuchung als Orcin.

Der Schmelzpunkt der aus einem Gemisch von Alkohol und Petroläther umkrystallisierten Substanz lag bei 97—98°, während die neuesten Angaben[1]) für Orcin, dessen Schmelzpunkt sehr verschieden angegeben wird, 100—102° nennen.

In Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Essigester und Benzol war die Verbindung leicht, sehr schwer in Petroläther und Ligroin löslich. Aus den beiden letzteren Lösungsmitteln konnte sie in Form farbloser, perlmutterglänzender Blättchen erhalten werden, während sie aus Benzol in grossen flachen Tafeln krystallisierte, Die wässrige Lösung färbte sich rasch rötlich, wenn sie mit etwas Natronlauge versetzt wurde.

Eisenchlorid färbte die Lösung der Verbindung blauviolett bis schwarzviolett. Mit Chlorkalklösung gab sie zunächst eine intensiv rote Färbung, die rasch braun wurde und bald in ein reines Gelb überging.

Machten es diese Reaktionen schon sehr wahrscheinlich, dass Orcin vorlag, so wurde diese Vermutung zur Gewissheit durch die beiden folgenden Eigenschaften.

1. Die Lösung der Verbindung in Chloroform gab beim Erwärmen mit wenig alkoholischem Kali eine intensiv rote Färbung und einen dunklen Niederschlag. Nach dem Absitzen des Niederschlags zeigte die Lösung starke tiefgrüne Fluorescenz, im verdünnten Zustand eine gelblichgrüne. Dieselbe Erscheinung zeigte die alkoholische Lösung des Niederschlags.

2. Orcinpentabromid. Noch sicherer als durch diese »Homofluoresceinreaktion« wurde die Identität der vorliegenden Verbindung mit Orcin durch die Herstellung des Pentabromids bewiesen. Zu diesem Zwecke wurden nach den Angaben von Stenhouse[2]) 0,5 g allmählich in eine Lösung von 3,5 g Brom in 100 g Wasser eingetragen. Nach

[1]) Hesse Ann. 117, 223. Nevile, Winther B. 15, 2988. Hesse J. pr. [2] 57 270.

[2]) Stenhouse Ann. 163, 180.

kurzem Stehen wurde das in guter Ausbeute erhaltene Pentabromid abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Abpressen auf dem Tonteller aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Die Verbindung wurde so in Form strohgelber Kryställchen erhalten, die bei 122° zu erweichen begannen und bei 125—126° in guter Uebereinstimmung mit den Angaben des obigen Forschers schmolzen.

Eine Brombestimmung nach Carius gab bei 0,2137 g Substanz 0,3895 g Ag Br, was einem Bromgehalt von 77,54% entspricht, während Orcinpentabromid $C_7H_3Br_5O_2$ 77,07% Br. verlangt.

Dibenzoat des Orcins.

Bevor die Identität der Verbindung $C_7H_8O_2$ mit Orcin erkannt worden war, war versucht worden, durch Benzoylierung die Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen zu ermitteln. Es hatte sich aber gezeigt, dass bei der Herstellung des Benzoesäureesters nach der Schotten-Baumann'schen Reaktion nur teilweise Veresterung eingetreten war. Es wurde nämlich ein leicht bewegliches Oel von angenehmem esterartigen Geruch erhalten, das aber bei der Analyse nur einen Kohlenstoffgehalt von 69,53% und einen solchen an Wasserstoff von 5,09% ergab, während schon der Monobenzoesäureorcinester 73,68% bezw. 5,26% verlangt.

Die Darstellung des Dibenzoats gelang dagegen auf folgende Weise:

1 g des Spaltungsproduktes wurde mit einem grossen Ueberschuss von Benzoylchlorid (20 g) eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, wobei ein Strom von Chlorwasserstoffgas entwich. Die Reaktionsflüssigkeit wurde nach dem Erkalten in überschüssige Kalilauge gegossen und 2 Tage unter Umschütteln damit in Berührung gelassen, die abgeschiedenen Krystallschuppen alsdann in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein beim Reiben erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther wurde der Ester in Form rhomboidischer, perlmutterglänzender Tafeln vom Schmelzpunkt 86—87° erhalten.

Seine Analyse lieferte folgende Zahlen:

1. Aus 0,1896 g wurden 0,5281 g CO_2 und 0,0892 g H_2O erhalten
2. 0,0762 g gaben 0,2116 g CO_2 und 0,0355 g H_2O.

	Berechnet für C_7H_6 $(C_7H_5O_2)_2$	Gefunden I	Gefunden II
C:	75,90%	75,97%	75,74%
H:	4,82 »	5,23 »	5,17 »

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Ligroin und Petroläther. Leicht löst sie sich in Alkohol, Aether und Aceton.

Aus käuflichem Orcin konnte auf die oben angegebene Weise ein Dibenzoylester erhalten werden, der, aus Alkohol umkrystallisiert, die Form atlasglänzender, weisser Schuppen vom Schmelzpunkt 87° besass. Seine Analyse, die einen Gehalt von 75,70% C und 5,24% H ergab, bewies seine Identität mit dem aus dem Spaltungsprodukt erhaltenen Ester. Die Darstellung des bisher unbekannten Dibenzoylesters bewies also ebenfalls die Identität des Spaltungsproduktes mit Orcin.